

NONAQUEOUS BATTERY

Patent Number: " JP6349523

Publication date: 1994-12-22

Inventor(s): TANAKA MITSUTOSHI

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Requested Patent: JP6349523

Application Number: JP19930138600 19930610

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/40

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To lessen the capacity decrease due to charge-discharge cycles by putting benzotriazole or its derivative with a specified formula in a container of a battery.

CONSTITUTION: Benzotriazole or its derivative with a formula I is put in a battery's container. In the case benzotriazole is soluble in an electrolytic liquid, it is put in a negative electrode 3, a positive electrode 5, an electrolytic liquid 6, and a separator 4 and in the case it is insoluble, it is put in the negative electrode 3. As a result, capacity decrease due to charge-discharge cycles can be lessened. In the formula I, X and Y stand for substitutes; X for hydrogen, alkyl which may have substitute groups, alkenyl, aryl, substituted aryl, and -OCOR and Y for hydrogen, alkyl which may have substitute groups, alkenyl, aryl, substituted aryl, -COOR, halogen, hydroxy group, nitro group, and amino group wherein R stands for substitute groups expressed as X and n is an integer number of 0-4.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-349523

(43)公開日 平成6年(1994)12月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 10/40

識別記号

府内整理番号

A
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平5-138600

(22)出願日

平成5年(1993)6月10日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 田中 光利

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電池

(57)【要約】

【目的】非水電池、とくに負極として遷移金属酸化物及び又は炭素質材料を用いる非水電池において充放電サイクルによる著しい容量低下を軽減させる。

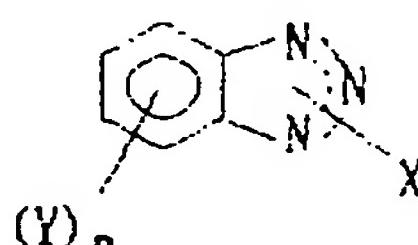
【構成】少なくとも正極と負極と非水電解液からなる電池要素を電池容器に収納した非水電池に於いて、該電池容器内にベンゾトリアゾールまたはその誘導体を存在させたことを特徴とする非水電池。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも正極と負極と非水電解液からなる電池要素を電池容器に収納した非水電池に於いて、該電池容器内に下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾールまたはその誘導体を存在させたことを特徴とする非水電池。一般式(1)

【化1】



但し、式中、X、Yは置換基を表し、Xは水素、置換基を有しても良いアルキル、アルケニル、アリール、置換アリール、-OCOR、Yは水素、置換基を有しても良いアルキル、アルケニル、アリール、置換アリール、-COOR(RはXで表わされる置換基である。)、ハロゲン、水酸基、ニトロ基、アミノ基、nは0から4の整数で、nが2以上の時は、Yは同一種の置換基でも異種の置換基でも良い。

【請求項2】該負極がリチウム含有遷移金属酸化物および/または炭素質の負極である請求項1記載の非水電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電池のサイクル性改良に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属やリチウム合金を負極の活性物質に用いる非水電池はアルカリ蓄電池(ニッケルーカドミウム電池やニッケルー水素電池)に比べ容量が高い電池であるが、充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し内部短絡して発熱したり、この樹枝状金属自身の活性のため発火したりする危険をはらんでいる。この問題を解決するため、近年リチウムを吸蔵・放出することができる焼成炭素質材料が実用されるようになってきた。しかし、この炭素質材料はそれ自体が導電性という欠点をもち、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することがある。また、この炭素質材料は密度が比較的小さいという欠点をもち、体積当たりの放電容量があまり高くできない。そこで、負極として遷移金属酸化物を用いるとこれらの欠点を解決できた(特願平4-106642)。即ち、負極として遷移金属酸化物を用いる該非水電池は、体積当たり放電容量が比較的高くしかも、負極上にリチウム金属の析出が起こらず、高容量、高安全性電池である。ところが、該非水電池には以下のような思わぬ問題点がある。該非水電池の負極活性物質は、密度が高く単位体積あたりの充填量が多くできる他、該負極の電池反応に関与する係数が多いことで炭素質負極より多くの容量を持っていると考えられる。従って、該非水電池の容量を十分に引き出そうとする場

10

合、放電の終止電圧はなるべく低くしたい。ところが、放電の終止電圧を下げて行くと、例えば0Vまで放電させると、サイクル性が著しく悪化した。

【0003】

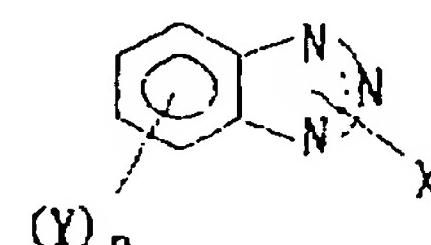
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点、すなわち、非水電池、とくに負極として遷移金属酸化物を用いる非水電池において充放電サイクルによる著しい容量低下を軽減させようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、少なくとも正極と負極と非水電解液からなる電池要素を電池容器に収納した非水電池に於いて、該電池容器内に下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾールまたはその誘導体を存在させたことを特徴とする非水電池により達成された。一般式(1)

【0005】

【化2】



20

【0006】但し、式中、X、Yは置換基を表し、Xは水素、置換基を有しても良いアルキル、アルケニル、アリール、置換アリール、-OCOR、Yは水素、置換基を有しても良いアルキル、アルケニル、アリール、置換アリール、-COOR、ハロゲン、水酸基、ニトロ基、アミノ基、nは0から4の整数で、nが2以上の時は、Yは同一種の置換基でも異種の置換基でも良い。その中でも、該負極がリチウム含有遷移金属酸化物および/または炭素質の負極である第一の手段記載の非水電池に本発明の化合物を適用することが好ましい。

30

【0007】本発明に用いるベンゾトリアゾールまたはその誘導体について詳しく説明する。一般式(1)で表わされる化合物において、X、Yは置換基を表し、Xは水素、置換基を有しても良い炭素数1~16の、アルキル、アルケニル、アリール、置換アリール、-OCO R、Yは水素、置換基を有しても良い炭素数1~16の、アルキル、アルケニル、アリール、置換アリール、-COOR(RはXで表わされる置換基を表わす。但し、-OCORは含まない。)、ハロゲン、水酸基、ニトロ基、アミノ基、nは0から4の整数で、nが2以上の時は、Yは同一種の置換基でも異種の置換基でも良い。さらに具体的には、好ましくは、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸メチルエステル、N-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)ホルムアミド、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチルイソシアニド、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、ビス-(1H-ベンゾトリアゾールイル)オキザレート、アリル1H-ベンゾトリアゾールカーボネート、

40

50

1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-1-イルオキジトリピロリディノフォスフォニウム塩 (PF₆ 塩等)、1-ベンゾトリアゾーリル-9-フルオレニルメチル カーボネート、ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス(ジメチルアミノ) フォスフォニウム塩 (PF₆ 塩等)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェノール、o-ベンゾトリアゾール-1-イル-N,N,N',N'-テトニメチルウロニウム塩 (PF₆ 塩等) 等、より好ましくは、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸メチルエステル、N-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル) ホルムアミド、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチルイソシアニド、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、ビス-(1H-ベンゾトリアゾールイル) オキザレート、アリル1H-ベンゾトリアゾールカーボネート、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス(ジメチルアミノ) フォスフォニウム塩 (PF₆ 塩等)、等、最も好ましくは、ベンゾトリアゾール、N-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル) ホルムアミド、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール等である。

【0008】本発明に用いるベンゾトリアゾールまたはその誘導体を存在させる場所は、電解液に可溶の場合は、好ましくは少なくとも負極に、より好ましくは負極、セパレータ、電解液、正極に存在させる。この場合、例えば、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体を溶解した電解液を電池に用いても良いし、また例えば、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体を溶解した電解液で処理した電極を電池に用いても良い。また、例えば電極を作成する際に電極合剤に添加しても良い。電解液に不溶の場合は、好ましくは負極、正極に、より好ましくは負極に存在させる。

【0009】本発明に用いるベンゾトリアゾールまたはその誘導体を存在させる量は、電池重量(発電要素、電解液、セパレーター、リードタブ、安全弁、電池缶等、被覆のない素電池重量全体)当たり、好ましくは1から1×10⁴ ppm、より好ましくは10から6×10³ ppm、最も好ましくは500から5×10³ ppmであり、また、電解液重量あたり、好ましくは10から1×10⁵ ppm、より好ましくは100から6×10⁴ ppm、最も好ましくは5×10³ から5×10⁴ ppmである。

【0010】本発明で使用できる正極活物質は、非水電池用電極材料であれば良いが、特に無機化合物正極活物質のうち、Co酸化物(特開昭52-12,424、D-E-2,606,915など)、Li-Co酸化物(US-3,945,848、US-4,340,652など)、Li-Ni-Co酸化物(EP-243,926

A、特開昭63-114,063、特開昭63-211,565、特開昭63-299,056、特開平1-120,765など)、V酸化物(FR 21,611,796、特開昭55-53,077、特開昭62-140,362、特開昭62-227,358など)、Li-V酸化物(電気化学48巻432(1980)、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティー 130巻1225(1983)、特開平2-12,769など)、Mn酸化物(EP 269,855、特開昭63-58,761、など)、Li-Mn酸化物(特開昭56-136,464、特開昭56-114,064、特開昭56-114,065、特開昭56-148,550、特開昭56-221,559、特開平1-5,459、特開平1-109,662、特開平1-128,371、特開平1-209,663、特開平2-27,660)、Li-Ni-Mn酸化物(特開昭63-210,028など)などがあげられる。

【0011】また、有機高分子正極活物質のうち、ポリアニリン誘導体(モレキュラー クリスタル アンド リキッド クリスタル121巻 173(1985)、特開昭60-197,728、特開昭63-46,223、特開昭63-243,131、特開平2-219,823など)、ピロール誘導体(ジャーナル オブケミカル ソサエティー ケミカル コミュニケーション 854(1979)、DE 3,223,544A3 A、DE 307,954A、特開昭62-225,517、特開昭63-69,824、特開平1-170,615など)、ポリチオフェン誘導体(特開昭58-187,432、特開平1-12,775など)、ポリアセン誘導体(特開昭58-209,864など)、ポリパラフェニレン誘導体などがあげられる。各誘導体は共重合体も含まれる。この有機高分子化合物については、「導電性高分子」緒方直哉編 講談社サイエンティフィック刊(1990)に詳細に記載されている。

【0012】本発明で使用できる負極活物質は金属リチウムまたはその合金、リチウムアルミ合金、焼成炭素質材料(特開昭58-209,864等)、TiS₂、LiTiS₂(米国特許第3,983,476)、WO₂(米国特許第4,198,476)、Li_xFe(Fe₂)O₄などのスピネル化合物(特開昭58-220362)、Fe₂O₃のリチウム化合物(特開平3-112070)、Nb₂O₅(特公昭62-59412、特開平2-82447)、酸化鉄、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、酸化コバルト、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄(特開平3-291862)、Li含有遷移金属酸化物等である。本発明で使用できる負極活物質は、好ましくはLi含有遷移金属酸化物(Li_{1-x}M_{1-x}M_{2-x}O_{4x})の式で示される物質を言う。ここで、M₁はCo、Ni、Znから選ばれる少なくとも一種、M₂はV、Nbから選ばれる少なくとも一種、(p)、

(q)、(1-q)、(r)は化合物の元素組成を示す下付き数字を表し、(p)=0~3、(q)=0~1、(r)=1.2~5.5である。)およびまたは焼成炭素質材料であり、より好ましくは、焼成により得られたリチウム含有遷移金属酸化物であり、最も好ましくは、化学的にリチウムイオンを挿入して結晶の基本構造を変化させた焼成により得られたリチウム含有遷移金属酸化物である。

【0013】導電剤として電極合剤には、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148、554）など）粉、金属繊維あるいは、ポリフェニレン誘導体（特開昭59-20、971）などの導電性材料を1種以上含ませることができる。添加量は1から50重量パーセントが好ましく、とくに2から30重量パーセントが好ましい。正極容量と負極容量の比率（以下、C/A比と略す。次の式により求める：C/A比=（正極容量mA H）／（負極容量mA H））は0.5から5の範囲、より好ましくは1から4、最も好ましくは1.5から3.5である。接着剤としては、でんぶん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポレプロピレン、EPDM、スルホン化EPDM、SBR、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴムなどが1種以上用いられる。添加量は0.5から50重量パーセントが好ましく、とくに1から15重量パーセントが好ましい。また、繊維状材料のポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、ガラス、炭素などをフィラーとして加えてよい。電極合剤はホモジナイザー、サンドミル、ディゾルバー、ペイントシェイカー、ニーダーなどで調製される。電極合剤の支持体として、正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれら合金、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはそれらの合金が用いられる。支持体の形状は、箔、エキスピンドメタル、パンチングメタル、金網などである。これらの中で、正極にはアルミニウム、負極には銅が最も適している。

【0014】電極合剤の塗布は一般的な方式が用いられる。例えば、リバースロール方式、ダイレクトロール方式、ブレード方式、ナイフ方式、エクストルージョン方式、スライドホッパー方式、カーテン方式、グラビア方式、バー方式、ディップ方式、スクイーズ方式が用いられる。そのなかでは、好ましくは、ブレード方式、ナイフ方式、エクストルージョン方式が用いられる。塗布は支持体の搬送速度毎分0.1メートルから毎分100メ

ートルの範囲で実施され、電極合剤の物性、乾燥能力に応じて適宜方式を選定することにより、良好な塗布面の状態を得ることができる。塗布は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲が特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。塗布層の厚み、長さや幅は電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で1ミクロンから2000ミクロンが特に好ましい。

【0015】塗布されたシート状の電極は、電極合剤中に溶媒が残存する場合、必要に応じて乾燥工程を設けその溶媒を取り除くことが行われる。乾燥の方法としては一般の方法が用いられるが、特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、低湿度風、誘電過熱などを単独あるいは組み合わせて実施することができる。乾燥温度は摂氏20度から摂氏350度が好ましい。中でも摂氏40度から摂氏200度がより好ましい。風を用いる場合、風速毎秒0.1メートルから100メートルの範囲が好ましく、なかでも風速毎秒1メートルから30メートルの範囲がより好ましい。乾燥は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲が特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。

【0016】電極シートは必要な形状に裁断して用いられる。裁断される正極と負極の幅の関係は、好ましくは0.2ミリメートル以上5ミリメートル以下の範囲で正極の幅より負極が広いこと、より好ましくは0.5ミリメートル以上4ミリメートル以下の範囲で正極の幅より負極が広いことである。裁断の方法として、慣用剪断法、精密打抜法、バリなし剪断法、平押し法、上下抜き法、バリ片寄せ打抜法などが用いられる。電極シート（正極および又は負極）切断面は最も好ましくはバリ（切断時に生じる被切断材突起の総称）が全く出ないよ

う切断されることであるが、多少のバリ発生は許容される。この場合、バリの電極厚方向の長さは好ましくは電極厚の0パーセントから50パーセント、より好ましくは電極厚の5パーセントから25パーセントである。裁断は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲が特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。

【0017】シート状の電極は、電極合剤中に水が残存する場合、必要に応じて脱水工程を設けその水を取り除くことが行われる。脱水の方法としては一般の方法が用いられるが、特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、低湿度風、誘電過熱などを単独あるいは組み合わせて実施することができる。乾燥温度は摂氏20度から摂氏350度が好ましい。中でも摂氏100度から摂氏250度がより好ましい。脱水は平方ミリメートル当たりの張力0.1キログラム重から100キログラム重の範囲で実施され、支持体の耐力、ばたつき、カールなどで適宜選択される。支持体がアルミニウムの場合、平方ミリメートル当たりの張力1キログラム重から20キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から10キログラム重の範囲が特に好ましい。支持体が銅またはニッケルまたはステンレス鋼の場合、平方ミリメートル当たりの張力2キログラム重から50キログラム重の範囲が好ましく、中でも平方ミリメートル当たりの張力2.5キログラム重から25キログラム重の範囲が特に好ましい。電極合剤中に残存する水の量を含水量と呼ぶことになると、含水量は電池全体で2000ppm以下が好ましい。電極合剤中では500ppm以下が好ましく、200ppm以下がより好ましい。

【0018】該電極シートは必要に応じてプレスされる。プレスは直系10センチメートルから100センチメートル程度のカレンダーロールを用いることが好ましく、搬送速度0.1から50メートル/分で0.2から10トン/平方センチメートルの圧力が好適である。また必要に応じて摂氏20度から200度に過熱される。該支持体の表面は必要なら凹凸にして電極活性物質との密着力を向上させる。この凹凸は予め陽極酸化、電解、サンドブラスト、粗面圧延等により設けてもよいし、活性物質塗布後、例えば前記プレスによつて設けてもよい。凹凸のサイズは0.1ミクロンから10ミクロン程度であ

る。負極の電極シートには必要に応じてシート状態での充電が行われる。これは電解液中に負極の電極シートとリチウムまたはリチウムを放出できる物質を浸漬し、該負極の電極シートの電位を該リチウムまたはリチウムを放出できる物質に対し卑に保つことで実施される。電極シートには必要に応じてリードタブが設けられる。リードタブの材質として、正極の電極シート用にはアルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレス鋼またはこれらの合金、負極の電極シート用には銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼またはこれらの合金が用いられる。これらの中で、正極の電極シート用にはアルミニウム、負極の電極シート用にはニッケル、銅が好ましい。リードタブの形状はリボン状が一般的だが、タブの一方に電極体（後述）直径程度の円形部分（さらに必要なら大小穴、切れ込み等をあけ、電極体と接する部分を切り立たせる）を設け、該円形部を電極体の上面または下面に溶接等で取り付けそれぞれ複数箇所から電気を導き出すことも可能である。この場合、一方の電極支持体の耳部が上面に、他方の電極支持体の耳部が下面にくることが必要である。また、すくなくとも一方の電極支持体の耳部が上面または下面にある場合、これに少なくとも一ヵ所、場合によっては複数箇所集電部材を接触させて電気を導き出すことも可能である。

【0019】リードタブの取り付け位置は、正極の電極シートの場合、巻回時最も内側になる部分、負極の電極シートの場合、巻回時最も外側になる部分が好ましい。また、必要なら適当な間隔を空けて2本またはそれ以上取り付けても良い。取り付け方法としては、直流抵抗溶接、交流抵抗溶接、圧接、レーザー溶接、超音波溶接などがある。上記リードタブには必要に応じて絶縁テープが貼付される。絶縁テープの材質としては、基材はアラミド繊維、ポリイミド、平面紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、不織布、薄葉紙、紙、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラスクロス、アルミナクロス等のうちから1種以上、粘着剤としては、シリコン系、アクリル系、エポキシ系、ゴム系から1種以上が用いられる。これらの中で、基材がカプトン、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がアラミド繊維、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がポリイミド、粘着剤がアクリル系のテープが好ましい。テープの形状は適宜選択される。リードタブがリボン状の場合、該リボンの幅より少し広いテープを片面または両面に貼り付けても良いし、該リボン幅と等しい幅のテープを片面または両面に貼り付けても良いし、該リボンをテープで包んでも良い。該包みかたは、該リボンの幅の2倍以上の幅のテープで包んでも良いし、細長いテープで該リボンを螺旋状に包んでも良い。

【0020】セバレーターは、イオン透過度が大きく、

所定の機械的強度を持つ、絶縁性の薄膜である。セパレーターの材質はポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス繊維、ポリエチレン、アルミナ繊維、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン等である。これらのなかで耐有機溶剤性と疎水性からかポリプロピレン、ポリエチレンが好ましく、中でもポリプロピレンが最も好ましい。セパレーターの形状は、微孔性シート状、不織布状、織布状等が用いられる。これらのなかで微孔性シート状が好ましい。微孔性セパレーターの空孔率(ASTM D2873による値)は好ましくは空孔率35パーセントから40パーセント、より好ましくは空孔率37パーセントから39パーセントである。該微孔性セパレーターの孔径(SEMにより観察)は、好ましくは、長径で最大孔径0.05ミクロンから0.15ミクロン、短径で最大0.01ミクロンから0.07ミクロンである。より好ましくは、長径で最大孔径0.1ミクロンから0.14ミクロン、短径で最大0.03ミクロンから0.06ミクロンである。また該セパレーターの厚みは25ミクロン前後、20ミクロンから30ミクロンが好ましい。また該セパレーターの他の物性値は、空気透過抵抗(ASTM D-726による値)は25から60sec/10ml、収縮率(ASTM D-1204、摂氏90度60分の値)5パーセント未満、引っ張り強さ(ASTM D-882)MD値が1055キログラム/平方センチメートル程度、TD値が84キログラム/平方センチメートル程度が好ましい。また、該セパレーターは複数枚貼り合わせて使用してもよい。その場合の貼り合わせ枚数は2枚が最も好ましい。また、セパレーターは必要に応じてグロー放電処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理などを実施される。またセパレーターには必要に応じて界面活性剤を含ませても良い。

【0021】必要に応じて巻芯を用いることができる。巻芯の材質は、ステンレス鋼(SUS304、SUS301、SUS316、SUS430等)、アルミニウム、チタン、ニッケル、銅、ニッケルメッキ鉄、またはそれらの合金、ガラス、アルミナ、セラミック、粘土、プラスチック、アラミド繊維、ポリイミド、紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン等が用いられる。巻芯の形状は、中空筒状で断面○文字状のもの、中空筒状でかつ一部が切れた断面C文字状のもの、棒状のもの、多孔質のものなどが使用できる。また、該巻芯形状は、両端に角がなく丸みを帯びたもの、両端近傍から端部にかけて外径が小さくなっているもの等が好まれる。また、該巻芯は、電極巻回の始めから使用されても良いし、電極巻回後に挿入されても良いし、電極体を電池缶に挿入した後に挿入されても良

い。

【0022】電極の巻回は公知の電解コンデンサー電極の巻回に準じて実施することができる。巻回は巻回体外側に位置するシートから順に書くと、外側セパレーター、外側電極、内側セパレーター、内側電極の順に重ねられて実施される。外側電極が負極、内側電極が正極でも良いし、その逆でも良い。電池缶が負極端子を兼ねる場合外側電極を負極、内側電極を正極とするのが好ましい。外側セパレーターと内側セパレーターは巻始部付近で連続していても良いし、独立していても良い。また外側セパレーターと内側セパレーターは封筒状に周辺で連続していても良い。巻回の巻き始めは、セパレーターを巻芯に固定して巻芯を回転する方法、セパレーターを巻芯に挟んで(巻芯はセパレーターを挟めるよう割形となっている)巻芯を回転する方法、正極、あるいは負極の支持体を巻芯に固定して巻芯を回転する方法などがある。セパレーターは適当な力で引っ張られると良い。セパレーターの引っ張りテンションは好ましくは50グラム重/平方ミリメートルから10キログラム重/平方ミリメートル、より好ましく100グラム重/平方ミリメートルから2000グラム重/平方ミリメートル、最も好ましくは500グラム重/平方ミリメートルから1000グラム重/平方ミリメートルである。該テンションは巻回中一定に制御しても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に大きくしても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に小さくしても良い。巻回の回転速度は毎分20回転から毎分3000回転の範囲が好ましい。中でも毎分30回転から毎分300回転の範囲がより好ましい。巻回の回転速度は巻回中一定に制御しても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に大きくしても良いし、巻始めから巻終わりにかけて連続的に小さくしても良い。巻回した電極体は断面が略円形の円柱状にても良いし、断面が長円の長円柱状にしても良い。

【0023】セパレーター、電極、電極支持体、巻き止めテープなどのウェブハンドリングは段差ロール、テンションピックアップなどでテンション値を検出し、テンションの揺らぎを吸収し、巻トルク、回転数を調整してテンション値を適切に制御する。また幅方向の位置ずれを防止するため、フランジ付きローラーを用いたり、幅方向の位置検出センサー、幅方向の位置修正ロールを用いてずれを防止する。幅方向の位置の検出は幅中心を検出する場合と、エッジを検出する場合がある。位置修正ロールは、1本または2本のロールを、ロールの中央付近を軸として角度可変とし、それが小さくなる方向に変化させることで実現される。また少なくとも2本以上の幅方向位置可変ロールを順次ウェブに接触させ、該接触時にずれを小さくする方向に該ロールを平行移動させて実現する場合がある。

【0024】巻回された電極体は必要に応じて巻止テープを貼付される。巻止めテープの材質としては、基材は

アラミド繊維、ポリイミド、平面紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、不織布、薄葉紙、紙、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラスクロス、アルミナクロス等、粘着剤としては、シリコーン系、アクリル系、エポキシ系、ゴム系が用いられる。これらの中で、基材がカプトン、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がアラミド繊維、粘着剤がシリコン系のテープ、基材がポリイミド、粘着剤がアクリル系のテープが好ましい。また卷止テープは、電極体の外周の一部に貼付されても良いし、電極体外周の全周にわたって貼付されてもよいし、場合によつては、前記負極リードタブ部分を残してほぼ全周に貼付されてもよい。また卷止テープは、電極体の長さの一部の幅でも良いし、電極体の長さの全長の同幅でもよい。また、電極体の外周にセパレータを1周、2周、3周、4周、5周程度余計に巻き、外周を超音波やヒーターで熱溶着して止めても良い。

【0025】前記電極体は電池缶に収納される。電池缶の材質は、ニッケルメッキ鉄板、ステンレス鋼(SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等)、ニッケルメッキステンレス鋼(同)、アルミニウムまたはアルミニウム合金、ニッケル、銅、チタン等である。電池缶の形状は有底円筒状、有底長円筒状、遊底長方筒状などである。電池缶の肉厚は100から500ミクロンが適当である。内容積を増やす意味では肉厚を50から150ミクロン程度に薄くするとよい。この場合、缶底は曲面にしたり、300から500ミクロンに厚くするなどして内圧による変形を防止することが好ましい。また薄くした缶の強度を増すため、材質は前記ステンレス鋼、炭素鋼、チタン合金が好ましく、より薄くする意味では、超塑性ステンレス鋼が好ましい。

【0026】電極体と電池缶底の間、かつ又は、電極体と電池蓋の間には必要に応じて絶縁板が設けられる。絶縁板の材質としては、アラミド繊維、ポリイミド、平面紙、カプトン、超高分子量ポリエチレン、テフロン、ポリエステル、硬質塩化ビニル、ポリウレタン、ビニール、不織布、薄葉紙、紙、アクリルフォーム、ウレタンフォーム、エラストマフォーム、クレープ紙、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン、ガラスクロス、アルミナクロス等が用いられる。絶縁板は必要なら多孔質でも良い。

【0027】電池缶に電極体を挿入するには卷止テープを電極体に付けたまま挿入する方法、卷止テープを剥ぎ取つて挿入する方法、電池缶を規定の太さより50から500ミクロン太めに作つておき電極体挿入後の適當な段階で電池缶を絞つて規定の太さにする方法等がある。卷止テープを電極体に付けたまま挿入するには電極体の

挿入先端形状が乱れないよう巻止テープが少なくとも該先端付近を十分覆つていることが好ましい。またリードタブが外周付近にある場合、リードタブ部分を避けて巻止テープが巻かれていると、電極体断面が真円に近づき、挿入がたやすい。電極体の挿入後、リードタブのうち一方の電極の支持体と接続されているものを電池缶の底部内側に溶接すると良い。取り付け方法としては、直流抵抗溶接、交流抵抗溶接、圧接、レーザー溶接、超音波溶接などがある。電極体等を挿入した電池缶は、その開口部付近の直径を少し細くして蓋やガスケットを支えやすくすることができる(この細い部分をビード、この操作をビーディングと言う)。ビードは電池缶を回転させながら側面から円盤状ローラーで押して設けられる。このとき、電池缶開口部端を内側から適当に押して支えると良い。また、電池缶を上下から押す場合もある。このほか、電池缶開口部付近の直径を予め太く作成しても良い。

【0028】電池缶開口部付近の内側、および又は、ガスケットには必要に応じてシール剤を塗布することができる。シール剤の材質としてはアスファルト、コールタール等のピッチ(瀝青物)、またはその混合物が好ましい。該混合物としては鉱物油、シリコンゴム、熱可塑性または熱硬化性樹脂(酢酸ビニル、あるいは、アタクチックポリプロピレン)、ゴムラテックス(スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロプロレンゴム、エチレンプロピレンゴムのいずれかあるいはこれらの混合物をカチオン界面活性剤とともに水に分散懸濁)、非シリコン系ゴム(天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、1,2-ポリブタジエン(1,2-BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプロレンゴム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレンゴム(EPM、EPDM)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、アクリルゴム(ACM、ANM))等があげられる。これらのなかで該混合物としては非シリコン系ゴムが好ましい。さらにモンモリロン石群鉱物などの粘土鉱物を添加したものがより好ましい。シール剤は非極性有機溶媒に溶解し混合し、もし必要ならば不純物をろ過・沈降等で除去し、適切な粘度に調製した後塗布し、該有機溶媒を蒸発させてシール剤塗布膜を形成される。該有機溶媒としては具体的にはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン、等、又は、これらの混合物である。また、加熱により溶解・塗布しても良い。シール剤の塗布の方法は、缶、またはガスケットまたは封口板を回転させながら塗布する方法と、シール剤が吐出するノズル先端を円形に回転させて塗布する方法がある。回転数は毎分1から6000回転が好ましく、なかでも毎分60から600回転がより好ましい。また回転軸は垂直の場合、45度から30度傾斜させる場合がある。

シール剤を吐出させるノズルは、バルブ付きノズル、断面長方形のノズル、断面円形のノズル、先端扇形ノズル、先端曲面ノズルなどで、先端付近を撥液処理したもの、45度から30度傾斜させて取り付けたもの等が用いられる。ノズルにシール剤を送るには、シール剤の液面を加圧气体で押す方法、重力による自然落下、しごきポンプ、フランジポンプ、注射器型ポンプ、ギアポンプ、ロータリーポンプ、モノポンプ、毛管浸透等が用いられる。

【0029】該電極体の巻回後、または、電池缶への挿入・缶底溶接後、または、ビード・シール剤塗布後の何れか1つ以上のタイミングで、必要に応じてリーク電流測定及びまたは絶縁測定が実施される。リーク電流は例えば正極リードタブまたは端子と負極リードタブまたは端子との間に1から10ボルトの直流または交流電圧を印加し流れる電流を1ピコアンペア、或いは0.1から0.001ピコアンペアまで測定する。このような装置は、例えばキースレイ社のQuasistatic CV Meter Model 595がある。また絶縁は正極リードタブまたは端子と負極リードタブまたは端子との間に100から5000ボルトの直流または交流電圧を印加し、スパーク電流の有無を観測するものである。このような装置は、例えばサンコー電子社のピンホールテスターTR-D型がある。リーク電流は引加電圧10ボルトのとき1ピコアンペア未満が好ましく、絶縁は少なくとも1000ボルトでスパークしないことが好ましい。

【0030】本発明で言う非水電解液とは、分子量が概ね1万未満であって、常温での使用形態で液体（単独では固体でも、混合溶媒として液体として使用するものも含む）の非水電解質を言う。本発明の電池は以下の非水電解液で能力を発揮することができる。プロピオンカーボネート、エチレンカーボネート、ガムマーブチルラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、リン酸トリエステル（特開昭60-23,973）、トリメトキシメタン（特開昭61-4,170）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15,771、特開昭62-22,372、特開昭62-108,474）、スルホラン（特開昭62-31,959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44,961）、プロピオンカーボネート誘導体（特開昭62-290,069、特開昭62-290,071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32,872）、エチルエーテル（特開昭63-62,166）、1,3-ブロバンスルトン（特開昭63-102,173）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム

塩、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{11}$ （特開昭57-74,974）、(1,2-ジメトキシエタン)2 ClO_4^- （特開昭57-74,977）、低級脂肪族カルボン酸塩（特開昭60-41,773）、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- （特開昭60-247,265）、クロロボラン化合物（特開昭61-165,957）、四フェニルホウ酸（特開昭61-214,376）などの一種以上から構成されたものを言う。なかでも、プロピオンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合液に LiBF_4 を含む電解液、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートの混合液に LiPF_6 を含む電解液が好的である。

【0031】電解液の水分含量は好ましくは2000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、最も好ましくは100ppm以下である。

【0032】電解液と活物質の比率（（電解液の重量）／（（正極活物質重量）+（負極活物質重量）））は0.05から1.0が好ましく、中でも0.1から0.6がより好ましい。

【0033】電池内部に残す気相（空気、アルゴン、電解液蒸気などで満たされ、液体、固体を含まない部分）の体積は電池内部の容積の0.1から30%が好ましく、中でも0.2%から5%がより好ましい。

【0034】ガスケットの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ナイロン樹脂が一般的である。樹脂水分透過係数（単位：立方センチメートル・センチメートル／平方センチメートル・秒・パスカル）は好ましくは200以下、より好ましくは100以下、最も好ましくは80以下である。ポリプロピレンとしてはホモポリマー、ブロック共重合体、ランダム共重合体等が用いられ、フィラーを添加するなどして強度を高める場合がある。共重合体ではエチレン等が用いられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴムの混合体を用いる場合、結晶核剤を加えて結晶化度50から70%にする場合がある。また、メルトフロー率0.5から5.0（グラム／10分）、引っ張り強度150から800（キログラム重／平方センチメートル）、伸び率10から1000（%）、曲げ弾性率5000から30000（キログラム重／平方センチメートル）、ロックウェル強度50から200（Rスケール）、ビカット軟化点80から200（摂氏温度）、熱変形温度50から150（摂氏温度）、アイソット衝撃強度1から50（キログラム重・センチメートル／平方センチメートル）、圧縮弾性率2000から18000（キログラム重／平方センチメートル）、圧縮強度150から1200（キログラム重／平方センチメートル）が好ましい。ガスケット表面はグロー処理、プラズマ処理、コロナ処理などを施してもよい。またガスケットは

使用前に摂氏50度から200度の範囲で10分から100時間、熱処理してもよい。

【0035】封口板及びまたはキャップの材質はステンレス鋼 (SUS 201、(以下SUSを略す) 202、301、301J1、302、302B、404、304L、304N1、304N、2304LN、305、309S、310S、316、316L、316N、316LN、316J1、316J1L、317、317L、317J1、321、347、XM15J1、329J1、329J2L、405、410L、429、430、430LX、434、436L、444、447J1、XM27、403、410、410S、420J1、420J2、429J1、440A、631)、アルミニウムまたはその合金 (JIS呼称: 1N99、1N90、1085、1080、1070、1060、1050、1230、1N30、1100、1200、1N00、2011、2014、2017、2117、2018、2218、2618、2219、2024、2025、2N01、3003、3203、3004、3104、3005、3105、4032、5005、5052、5652、5154、5254、5056、5082、5182、5083、5086、5N01、5N02、6101、6003、6151、6061、6N01、6063、7003、7N01、7050、7072、7075)、チタンまたはその合金 (JIS 1種、同2種、同3種、Ti-0.15Pd、Ti-0.3Mo-0.8Ni、Ti-5Ta等)、ニッケルまたはその合金、銅またはその合金、モネル、インコネル、ハステロイ、ニッケルメッキ鉄などである。

【0036】電池容器とは、電池要素を外の温度湿度等の環境から隔離し、該電池要素の正常な電気化学反応を保つ機能のものであり、例えば前記電池缶、ガスケット、封口板、キャップなどがこれにあたる。安全弁は、封口板とキャップの間、及びまたは、電池缶の一部、及びまたは、封口板の代わりとして設けられる。本発明の電池の内部、及びまたは、キャップ部分、及びまたは、缶底部分、及びまたは、外部の導電接続部分には、PTC素子、及びまたは、温度ヒューズ、及びまたは、ヒューズ、及びまたは、電流遮断素子などの安全素子をそなえることができる。

【0037】本発明の電池の封口の方法には幾つか種類がある。その一つは、一方の端子を兼ねる金属缶と他方の端子を兼ねる金属フタまたは金属ピンとの間に絶縁性封口体を配置するもので、この方法では、通常、金属缶、絶縁性封口体、フタまたはピンを重ねたのち、金属缶開口部 (あるいはピンの一方) に力を加えて絶縁性封口体を押圧する側への塑性変形を施す事 (クリンプ封口、カシメ封口と呼ばれる) で封口される。封口方法の別の一つは、絶縁を取るためにハーメチックシールを用いる方法である。この方法では、通常フタにハーメチック

シールが組み込まれるため、フタの中心と外側で絶縁が取られており、フタの周辺と金属缶との接合には必ずしも絶縁性封口体を必要としない。またこの場合、フタの周辺の接合には、抵抗溶接、レーザー溶接などを用いてよい。

【0038】本発明の電池は必要ならば封口後、または封口前、または封口中に電池缶を絞って直径を小さくしても良い。さらに具体的には、電池缶の直径を出来上がりの寸法より50ミクロンから300ミクロン大きく設定しておき、封口後、絞って規定の直径にしても良い。本発明の電池は必要ならば封口後、キャップの周辺に絶縁板または絶縁塗料層を設けると良い。構成する部材 (正極集電体、負極集電体、正極リードタブ、負極リードタブ、セパレーター、巻芯、絶縁板、ガスケット、電池缶、封口板、キャップ、安全弁、安全素子など) は、必要ならば洗浄及びまたは乾燥して使用される。洗浄は水、フロン、アセトン、アルコールなどを用いるとよい。また洗浄には超音波を用いるとよい。乾燥は摂氏30度から摂氏100度の温風を吹き付ける、または、減圧にするなどして実施される。場合によっては、遠赤外線、マイクロ波などの輻射線を照射しても良い。

【0039】構成する部材 (巻芯、絶縁板、ガスケット、電池缶、封口板、キャップ、安全弁など) は、必要ならばサイズの公差、円筒度、真円度、真直度、平行度などを検査・選別し、また必要に応じてサイズの公差、円筒度、真円度、真直度、平行度などが一定の範囲となるよう製作したもの用いるとよい。サイズの公差は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、円筒度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、真円度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、真直度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内、平行度は好ましくは0.1ミリメートル以内、より好ましくは0.03ミリメートル以内である。

【0040】封口した本発明の電池は必要に応じて洗浄及びまたは乾燥される。洗浄は水、フロン、アセトン、アルコールなどを用いるとよい。また洗浄には超音波を用いるとよい。乾燥は摂氏30度から摂氏100度の温風を吹き付ける、または、減圧にするなどして実施される。場合によっては、遠赤外線、マイクロ波などの輻射線を照射してもよい。また洗浄後に遠心力や強風を及ぼし洗浄溶媒滴を飛ばしてもよい。本発明の電池は必要に応じて後処理される。回路電圧測定、内部抵抗測定、充電、放電、摂氏20度から90度で1時間から30日の間熱処理、容量選別、回路電圧選別、内部抵抗選別などを、単独でまたは組み合わせて実施することができる。また活性化のため波高値10から1000mV、周波数10万から1ヘルツの交流をかけることもある。電池の

充電や放電は電池ごとに個別に行ってもよいが、10個から1000個の単位で同時に実施すると効率がよい。たとえば、10個から1000個の電池を直列に繋いで同一回路同一電流値で充電または放電する方法である。また例えば10個から1000個の電池を並列に繋いで同一電圧で充電または放電する方法である。本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、紙、布、塗料、プラスチックケースなどがある。また、外装または、電池パックの少なくとも一部に、熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしてもよい。

【0041】本発明の電池は必要に応じて1本または複数本を直列または並列に組み電池パックに収納される。複数本としては3本直列、2本直列、4本直列、5本直列、6本直列、3本並列、2本並列、4本並列、5本並列、6本並列など。またこの電池パックにはPTC素子、及びまたは、温度ヒューズ、及びまたは、ヒューズ、及びまたは、電流遮断素子などの安全素子の他、安全回路（各単電池及びまたは組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けてもよい。また電池パックには組電池全体の正極端子、組電池全体の負極端子以外に、各単電池の正極端子、各単電池の負極端子、各単電池の温度検出端子、組電池全体の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子、各単電池の圧力検出端子などの、少なくとも1種以上を外部端子として設けることができる。またこの外部端子の代わりに、該外部端子によって伝えようとする情報を含んだ信号を内部で発生させ、該信号を外部で受信してもよい。該信号には電磁波を用いるのが好ましく、該信号の伝達路は組電池全体の正極端子または組電池全体の負極端子を用いることが好ましい。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵してもよい。また各単電池の接続はリード板を溶接などで強固に固定して行っても良いし、ソケットなどで容易に着脱できるように固定しても良い。また、接続の順番は一定でもよいし、必要ならば、充電時と放電時とで並列にしたり直列にしたりできるようにスイッチ素子で切り替えられ可能に作ってもよい。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有り無し、使用回数などの表示機能を設けてもよい。

【0042】本発明の電池は単電池または組電池で充電される。単電池の充電は、一定の電流、たとえば500ミリアンペアで充電し一定の電圧、例えば4.3ボルトで停止しても良いし、該一定の電圧までは該一定の電流で充電し、該一定の電圧に到達したのちは該一定の電圧を保ちながら充電電流を徐々に小さくし、特定の電流値または特定の時間経過後に停止しても良い。組電池での充電は、一定の電流、たとえば500ミリアンペアで充電し一定の電圧、例えば4.3ボルトで停止しても良いし、該一定の電圧までは該一定の電流で充電し、該一定

の電圧に到達したのちは該一定の電圧を保ちながら充電電流を徐々に小さくし、特定の電流値または特定の時間経過後に停止しても良い。この場合、端子や信号によって得られる電池パック内部の状況に応じて充電を制御しても良い。

【0043】本発明の電池は様々な機器に使用される。ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、使い捨てカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒグソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車など。このばかり、必要な電流値で使用されるが、過剰な電流（例えば4アンペア）が流れたら停止する、特定の電圧値で停止する、その他、端子や信号によって得られる電池パック内部の状況に応じて放電を制御しても良い。本発明は非水電池に関するものである。しかし、本発明の第一、第二、第三の手段におけるポリマーの組成物を含む安全弁は、アルカリ電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、鉛蓄電池の安全弁として用いても良い。

【0044】
【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1
正極活物質としてLiCoO₂、導電剤としてアセチレンブラックをそれぞれ87重量部、10重量部の割合で混合し、さらに結着剤として固形分で3重量部のポリフッ化ビニリデン溶液を加え混練した後、厚さ20ミクロンのアルミニウム箔集電体の両面に塗布した。該ポリフッ化ビニリデン溶液の溶媒としてはN-メチルピロリドンを使用した。上記塗布物を乾燥後、ローラープレス機により圧縮成型し、さらにこれを切断して帯状の正極シートを作成した。該正極シートの切断後の幅は40ミリメートルであった。負極活物質としてLiVC_{0.4}（該活物質は摄氏800度6時間空气中で焼成した）、導電剤としてアセチレンブラックをそれぞれ87重量部、9重量部の割合で混合し、さらに結着剤として固形分で4重量部のポリフッ化ビニリデン溶液を加え混練した後、厚さ20ミクロンの銅箔集電体の両面に塗布した。該ポリフッ化ビニリデン溶液の溶媒としてはN-メチルピロリドンを使用した。上記塗布物を乾燥後、ローラープレス機により圧縮成型し、さらにこれを切断して帯状の負極シートを作成した。該負極シートの切断後の幅は42ミリメートルであった。微孔性ポリプロピレン製セパレーター、上記負極シート、微孔性ポリプロピレン製セパレーターおよび上記正極シートの順で積層し、これを渦巻き状に巻回し、この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめつきを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。さらに電解質として0.1mol/Lリッ

トルのベンゾトリアゾールを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した(ベンゾトリアゾール添加量は電池重量当たり約1100ppm、電解液あたり11900ppm)。安全弁を有する正極端子を兼ねる電池蓋をガスケットを介してかしめて図1の円筒型電池を作成した。なお正極端子は正極シートと、負極缶は負極シートと予め電池内部で正極側アルミニウム製リードタブ、負極側ニッケル製リードタブにより接続した。

【0045】実施例2

電解質として0.05mol/Lリットルの5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例1と同様に電池を作成した(5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール添加量は電池重量当たり約620ppm、電解液あたり7000ppm)。

【0046】実施例3

負極の塗布液に負極の乾燥重量当たり約8900ppm(電池重量当たり約890ppm)のN-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチル)ホルムアミドを添加した他は、実施例1と同様に電池を作成した。

【0047】実施例4

電解質として0.01mol/Lリットルの1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例1と同様に電池を作成した(1-ヒドロキシベンゾトリアゾール添加量は電池重量当たり約100ppm、電解液あたり1000ppm)。

【0048】実施例5

電解質として0.05mol/Lリットルの1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチルイソシアニドを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例1と同様に電池を作成した(1H-ベンゾトリアゾール-1-イルメチルイソシアニド添加量は電池重量当たり約730ppm、電解液あたり750ppm)。

【0049】実施例6

電解質として0.05mol/Lリットルのベンゾトリアゾール-5カルボン酸メチルエステルを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した

他は、実施例1と同様に電池を作成した(ベンゾトリアゾール-5カルボン酸メチルエステル添加量は電池重量当たり約820ppm、電解液あたり8400ppm)。

【0050】実施例7

電解質として0.05mol/Lリットルの5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾールを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例1と同様に電池を作成した(5,6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール添加量は電池重量当たり約680ppm、電解液あたり7400ppm)。

【0051】実施例8

電解質として0.025mol/Lリットルのビス-(1H-ベンゾトリアゾールイル)オキザレートを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例1と同様に電池を作成した(ビス-(1H-ベンゾトリアゾールイル)オキザレート添加量は電池重量当たり約750ppm、電解液あたり8100ppm)。

【0052】実施例9

電解質として0.05mol/Lリットルのアリル-1H-ベンゾトリアゾールカーボネートを添加した1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例1と同様に電池を作成した(1H-ベンゾトリアゾールカーボネート添加量は電池重量当たり約800ppm、電解液あたり9000ppm)。

【0053】比較例1

電解質として1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例1と同様に電池を作成した。

【0054】実施例10

40 負極活物質として焼成炭素質材料を用いた他は実施例1と同様に電池を作成した。

【0055】比較例2

電解質として1mol/Lリットルの六弗化りん酸リチウム(エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートの2:2:6の容量比混合液)を電池缶内に注入した他は、実施例10と同様に電池を作成した。

【0056】[測定] 各電池を電流値100mAで4.1Vまで充電し、続いて同電流値で0Vまで放電し、この操作を繰り返し、充放電サイクルに伴う放電容量の変

化を測定した。結果を表1に示す。

(表1)

	第1	第5	第10	第15	第20
実施例1	100	82	75	73	70
実施例2	100	77	70	64	61
実施例3	100	79	71	68	66
実施例4	100	82	75	73	35
実施例5	100	77	68	62	54
実施例6	100	79	70	65	59
実施例7	100	82	73	71	63
実施例8	100	77	71	64	60
実施例9	100	79	70	64	59
比較例1	100	72	18	12	8
実施例10	100	85	79	75	72
比較例2	100	72	36	29	17

実施例1から9及び比較例1の電池は、第一サイクルの放電容量が約750mA・Hであった。実施例10及び比較例2の電池は、第一サイクルの放電容量が約320mA・Hであった。これら、それぞれの例の電池の第一サイクル放電容量を100として、各サイクルの放電容量を表したのが、表1中の数値である。

【0057】

【発明の効果】本発明は実施例のように、負極として遷移金属酸化物および又は炭素質材料を用いる非水電池において充放電サイクルによる著しい容量低下を軽減させることができる。

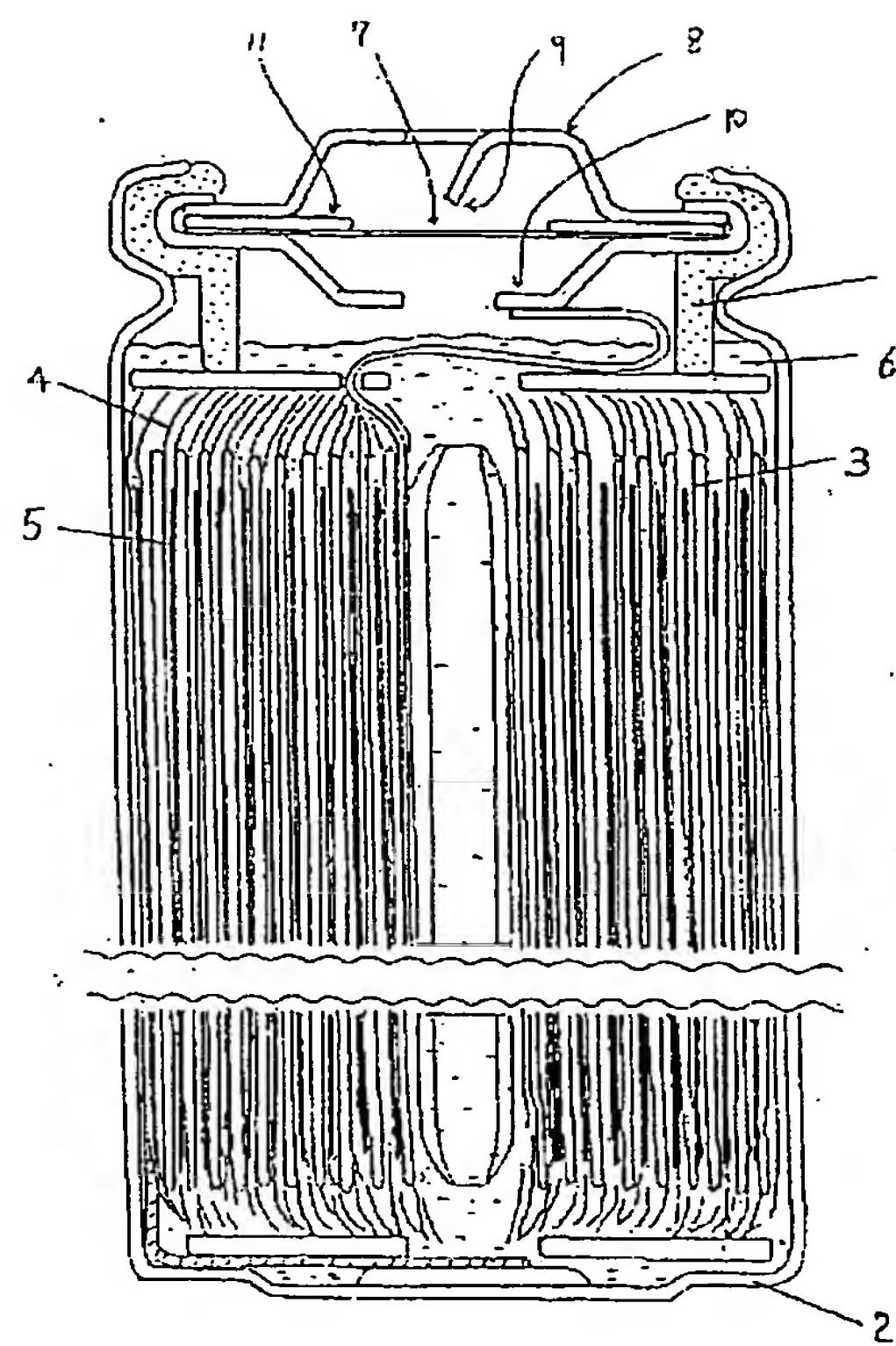
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の例である。

【符号の説明】

- 1 合成樹脂(ポリプロピレン)製絶縁封口体
- 2 負極端子を兼ねる負極缶
- 3 負極
- 4 セパレーター
- 5 正極
- 6 非水電解液
- 7 可撓性薄板の弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 9 切り刃
- 10 封口板
- 11 リング

【図1】



BEST AVAILABLE COPY